

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-291502

(43)Date of publication of application : 03.12.1990

(51)Int.Cl.

G02B 1/10

(21)Application number : 01-111499

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 28.04.1989

(72)Inventor : SATO KOJI

SUZUKI TOKIO

KAMIYA HAJIME

(54) MULTILAYERED ANTIREFLECTION FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve optical, mechanical and chemical characteristics and to improve the durability of these characteristics even in the case of low-temp. vapor deposition by forming the high-refractive index films of the antireflection film which prevents the surface reflection of an optical element of vapor deposited films of a metal oxide contg. tantalum, zirconium and yttrium

CONSTITUTION: The high-refractive index films of the multilayered antireflection films alternately laminated with the low-refractive index films and the high-refractive index films are so formed as to consist of the vapor deposited films of the metal oxide contg. the tantalum, zirconium and yttrium. Silicon dioxide (SiO₂) films are particularly preferable in terms of film hardness, heat resistance, etc., as the low-refractive index films. The multilayered antireflection films and the plastic lens having the multilayered antireflection films have the excellent mechanical characteristics and chemical characteristics and the excellent durability of characteristics thereof in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-291502

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月3日

G 02 B 1/10

A

8106-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 多層反射防止膜

⑯ 特 願 平1-111499

⑰ 出 願 平1(1989)4月28日

⑱ 発 明 者 佐 藤 弘 次 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
 ⑲ 発 明 者 鈴 木 時 夫 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
 ⑳ 発 明 者 神 谷 肇 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
 ㉑ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 中村 静男

明 細 書

1. 発明の名称

多層反射防止膜

2. 特許請求の範囲

(1) 低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層してなる多層反射防止膜において、

前記高屈折率膜が、タンタル、ジルコニウムおよびイットリウムを含む金属酸化物の蒸着膜からなることを特徴とする多層反射防止膜。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、光学素子の表面反射を防止する反射防止膜に係り、特に、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層してなる多層反射防止膜に関する。

[従来の技術]

光学レンズ、フィルター、偏光子、半透鏡等の光学素子は、従来より主として無機ガラスを材料としてきたが、近年では、軽量である点、耐衝撃性に優れる点等から、プラスチックが多用されるようになってきている。

このような光学素子において、表面反射は光学系の透過率を低下させるとともに、結像に寄与しない光の増加をもたらして、像のコントラストを低下させる原因となる。このため、無機ガラスからなる光学素子およびプラスチックからなる光学素子ともに、多くの光学素子ではその表面に反射防止膜を設けて、表面反射を減少させている。

反射防止膜は、一般には金属または金属酸化物を原料とする蒸着膜として形成され、蒸着膜が一層の単層反射防止膜と、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層した多層反射防止膜とに大別される。そして、単層反射防止膜と多層反射防止膜のいずれについても、所望の屈折率を有すること、光学的に均質であること、透明性に優れていること等の光学的特性は勿論、耐擦傷性に優れていること、密着性に優れていること等の機械的特性や、耐酸性に優れていること、耐熱性に優れていること等の化学的特性が要求される。

無機ガラスからなる光学素子に設ける多層反射防止膜の高屈折率膜としては、上記特性を満足す

るものとして従来より酸化ジルコニウム (ZrO_2) を原料とする蒸着膜が広く用いられており、プラスチックからなる光学素子に設ける多層反射防止膜の高屈折率膜についても、透明性に優れた点、高屈折率である点等から、例えば特開昭56-116003号公報に開示されているように、 ZrO_2 を原料とする蒸着膜が用いられている。
[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、 ZrO_2 を原料とする蒸着膜は、プラスチックレンズのように成膜時の基板温度を十分に高くすることができない基板に蒸着させた場合、経時変化に伴う耐熱性の低下が実用上十分に小さいとは言えないという問題があった。

したがって本発明の目的とするところは、上記課題を解決して、低温で蒸着させた場合でも、光学的特性、機械的特性および化学的特性に優れ、かつこれら特性の耐久性が向上された多層反射防止膜を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は上記目的を解決するためになされたも

蒸着膜と称す)は、 Ta_2O_5 膜と同様に、 ZrO_2 膜に比べ化学的に極めて安定であり、かつ ZrO_2 膜に匹敵する透明性を有している。さらに屈折率において、例えば2.05の高い数値を示し、膜設計上からも有効である。

なお、1モルの ZrO_2 に対して、 Ta_2O_5 が0.8モル未満の場合や1.8モルを超える場合には、得られる3成分蒸着膜に吸収が生じ易く、 Y_2O_3 が0.3モルを超えると、蒸着速度が早くなり、得られる3成分蒸着膜に吸収が生じ易くなるとともに、蒸着原料の飛散が生じ易くその制御が難しい。

本発明における多層反射防止膜の膜構成は、 $1/2 - 1/4$ の2層膜、 $1/4 - 1/4 - 1/4$ あるいは $1/4 - 1/2 - 1/4$ の3層膜とすることが実用的には良いが、反射特性の用途から4層膜以上の多層膜でも可能である。ここで、3層膜の基板側から数えて第1層の $1/4$ 膜は、上記の3成分蒸着膜と SiO_2 膜を使用した3層対称等価膜、あるいは2層のコンポジットの等価膜で

ので、本発明の多層反射防止膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層してなる多層反射防止膜において、前記高屈折率膜が、タンタル、ジルコニウムおよびイットリウムを含む金属酸化物の蒸着膜からなることを特徴とするものである。

なお、低屈折率膜としては、膜硬度、耐熱性等の面から特に二酸化珪素 (SiO_2) 膜を用いることが好ましい。

本発明において、タンタル、ジルコニウムおよびイットリウムを含む金属酸化物の蒸着膜は、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末、酸化タンタル (Ta_2O_5) 粉末および酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末を混合し、加圧プレス、焼結によりペレット状にしたものを電子ビーム加熱法にて蒸着させたものが好適である。各粉末を混合してなる混合原料の組成比は、モル比において、 ZrO_2 が1.0に対し、 Ta_2O_5 が0.8~1.8、 Y_2O_3 が0.05~0.3であることが好ましい。

このようにして得られる蒸着膜(以下、3成分

あってもよい。

本発明の多層反射防止膜の基材となる光学素子の材料は特に限定されるものではなく、本発明の多層反射防止膜は、無機ガラス、プラスチック等、従来から用いられている材料からなる光学素子に対して適用可能である。

プラスチック製光学素子に本発明の多層反射防止膜を設ける場合には、光学素子表面に有機珪素重合体を含むハードコート層をディッピング法、スピンコート法等の塗布法により成膜し、このハードコート膜上に本発明の多層反射防止膜を設けることが好ましい。また、光学素子と多層反射防止膜との密着性、耐擦傷性等の向上を図るうえで、光学素子と多層反射防止膜との間、あるいは光学素子表面に成膜したハードコート膜と多層反射防止膜との間に下地層を介在させることは好ましく、このような下地層としては、例えば珪素酸化物等の蒸着膜を使用することができる。

なお、本発明の多層反射防止膜を成膜するにあたっては、真空蒸着法の他、同様の焼結体をター

ゲット材料とするスパッタリング法や、イオンブレーティング法等の方法を用いることもできる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1

まず、多層反射防止膜を設ける光学素子として、ポリエチレングリコールビスアリルカーボネートを主成分とし、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-n-オプトキシベンゾフェノンを、前者/後者の重量比が99.97/0.03となるように含有する、屈折率が1.499のプラスチックレンズを用意した。

次に、このプラスチックレンズに設ける下地層および低屈折率膜の蒸着原料として、 SiO_2 の焼結体を、また高屈折率膜の蒸着原料として ZrO_2 粉末、 Ta_2O_5 粉末および Y_2O_3 粉末をモル比で1:1.3:0.2の割合で混合し、プレス成形したのち1200℃で焼結してペレット状にしたものを用い、前述のプラスチックレンズを蒸着槽に入れ、排気しながら85℃に加熱し、

2×10^{-5} Torrまで排気した後、電子ビーム加熱法にて上記蒸着原料をプラスチックレンズ表面に蒸着させて、表-1に示すように、珪素酸化物膜からなる下地層、3成分蒸着膜と珪素酸化物膜とのコンポジット等価膜からなる第1層の低屈折率膜、3成分蒸着膜からなる第2層の高屈折率膜および珪素酸化物からなる第3層の低屈折率膜を順次成膜してなる膜構成の多層反射防止膜を成膜した。

(以下、余白)

表-1

	蒸着膜	屈折率	光学膜厚
下地層	珪素酸化物膜	1.46	0.6λ
第1層の低屈折率膜*	3成分蒸着膜	2.05	0.056λ
	珪素酸化物膜	1.46	0.075λ
第2層の高屈折率膜	3成分蒸着膜	2.05	0.46λ
第3層の低屈折率膜	珪素酸化物膜	1.46	0.25λ

*: 第1層の低屈折率膜は、コンポジット等価膜である。

このようにして成膜した多層反射防止膜およびこの多層反射防止膜を有するプラスチックレンズの、機械的特性、化学的特性およびこれら特性の耐久性を評価するにあたり、レンズの外観、耐擦傷性、密着性、耐熱性、耐アルカリ性、耐酸性および耐候性を下記の要領で評価、測定した。

・外観

蛍光灯を光源とする照明装置を用い、目視にて下記1)～4)を満足するか否か観察した。

- 1) 透明であること。
- 2) 表面に不規則性がないこと。
- 3) 脈理がないこと。
- 4) 表面に異物、傷がないこと。

・耐擦傷性

スチールウール#0000で多層反射防止膜表面を擦って、傷のつきにくさを目視で判断した。判断基準は以下のようにした。

- A…強く擦ってもほとんど傷がつかない。
B…強く擦るとかなり傷がつく。

C…レンズ基板と同等の傷がつく。

・密着性

多層反射防止膜を設けたレンズ表面を1mm間隔で100目クロスカットし、セロファンテープを強く貼り付けた後、急速に剥がして、多層反射防止膜、下地層および硬化膜の剥離の有無を調べた。

・耐熱性

多層反射防止膜を設けたレンズをオープンに1時間入れて加熱し、クラックの発生の有無を調べた。加熱温度は、70℃より始め、5℃づつ上げて、クラックが発生する温度により優劣を判定した。

・耐アルカリ性

10wt%NaOH水溶液に、多層反射防止膜を設けたレンズを24時間浸漬し、多層反射防止膜表面の侵食状態を観察した。

・耐酸性

10wt%HCl水溶液および10wt%H₂SO₄水溶液に、多層反射防止膜を設

けたレンズを3時間浸漬し、多層反射防止膜表面の侵食状態を観察した。

・耐候性

耐久性を調べるために多層反射防止膜を設けたレンズを1箇月屋外暴露し、この後、外観、耐擦傷性、密着性、耐熱性、耐アルカリ性および耐酸性を上記の要領で評価、測定した。

この結果、本実施例の多層反射防止膜およびこの多層反射防止膜を有するプラスチックレンズにおいては、いずれの項目についても良好な評価、測定結果が得られ、機械的特性、化学的特性に優れるとともに、これら特性が耐久性に優れていることが確認された。

なおこれらの評価、測定結果のうち、外観、耐擦傷性、密着性、耐熱性、耐アルカリ性および耐酸性の6項目の評価、測定結果を表-2に、耐候性すなわち屋外暴露1箇月後の上記6項目の評価結果を表-3に示す。

また、本実施例で得られた多層反射防止膜を有

するプラスチックレンズの、380～780nm波長域におけるレンズ両面での反射率を、日立製作所製340型自記分光光度計を用いて測定したところ、第1図にその分光反射率曲線を示すように、本実施例で得られた多層反射防止膜を有するプラスチックレンズは、優れた反射防止特性を有していることが確認された。

実施例2

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート30重量部、ベンジルメタクリレート20重量部、ジアリルイソフタレート45重量部およびメチルメタクリレート5重量部を出発原料とする、屈折率が1.549のプラスチックレンズを用意し、このプラスチックレンズの表面に、珪素化合物として80mol%のコロイダルシリカと20mol%のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとを含有するコーティング液を用いてハードコート層を設けた後、実施例1と同様にして、実施例1と同様の膜構成の多層反射防止膜を成膜した。

このようにして成膜した多層反射防止膜および

この多層反射防止膜を有するプラスチックレンズの外観、耐擦傷性、密着性、耐熱性、耐アルカリ性、耐酸性および耐候性を、実施例1と同様にして評価、測定したところ、いずれの項目についても良好な評価、測定結果が得られ、本実施例で得られた多層反射防止膜およびこの多層反射防止膜を有するプラスチックレンズは、機械的特性、化学的特性に優れているとともに、これら特性が耐久性に優れていることが確認された。

なお、これらの評価、測定結果のうち、外観、耐擦傷性、密着性、耐熱性、耐アルカリ性および耐酸性の6項目の評価、測定結果を表-2に、また耐候性すなわち屋外暴露1箇月後の上記6項目の評価結果を表-3に、それぞれ示す。

また、本実施例で得られた多層反射防止膜を有するプラスチックレンズの、380～780nm波長域におけるレンズ両面での反射率を、実施例1と同様にして測定したところ、第2図にその分光反射率曲線を示すように、本実施例で得られた多層反射防止膜を有するプラスチックレンズは、優

れた反射防止特性を有していることが確認された。

(以下、余白)

表 - 2

	外 観	耐擦傷性	密着性	耐熱性 (℃)	耐アルカリ性	耐酸性
実施例 1	良	A *1	○ *2	90	○ *3	○ *4
実施例 2	良	A	○	90	○	○

* 1 : 耐擦傷性においてAは、強く擦ってもほとんど傷がつかないことを意味する。

* 2 : 密着性において○は、剥離なしを意味する。

* 3 : 耐アルカリ性において○は、侵食変化なしを意味する。

* 4 : 耐酸性において○は、侵食変化なしを意味する。

表 - 3

	外 観	耐擦傷性	密着性	耐熱性 (℃)	耐アルカリ性	耐酸性
実施例 1	良	A *1	○ *2	90	○ *3	○ *4
実施例 2	良	A	○	90	○	○

* 1 : 耐擦傷性においてAは、強く擦ってもほとんど傷がつかないことを意味する。

* 2 : 密着性において○は、剥離なしを意味する。

* 3 : 耐アルカリ性において○は、侵食変化なしを意味する。

* 4 : 耐酸性において○は、侵食変化なしを意味する。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の多層反射防止膜は、比較的低温で蒸着させた場合でも、光学的特性、機械的特性および化学的特性に優れているとともに、これら特性が耐久性に優れている。

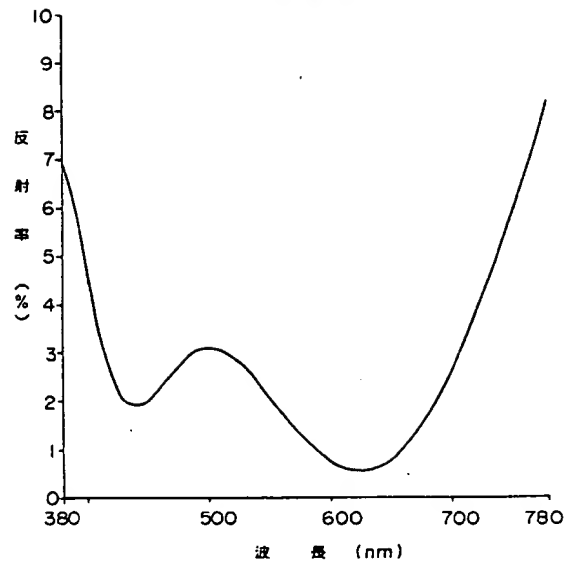
したがって本発明を実施することにより、プラスチック製光学素子のように、反射防止膜の成膜時における基板温度を高くすることができない光学素子についても、光学的特性、機械的特性および化学的特性に優れ、かつこれら特性が耐久性に優れている多層反射防止膜を設けて、光学素子の光学的特性を長年に亘って高いレベルに維持させることが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

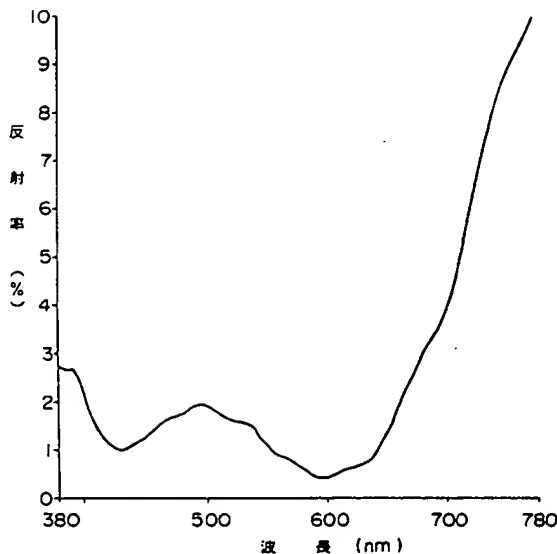
第1図は実施例1で得られた多層反射防止膜を有するプラスチックレンズの分光反射率曲線、第2図は実施例2で得られた多層反射防止膜を有するプラスチックレンズの分光反射率曲線である。

出願人 ホーヤ株式会社
代理人 弁理士 中村 静 男

第1図



第2図



手続補正書 (自発)

平成2年6月4日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第111499号

2. 発明の名称

多層反射防止膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ホーヤ株式会社

4. 代 理 人

住 所 〒101 東京都千代田区岩本町3丁目4番11号

國竹ビル4階 (電話03-5687-6371)

氏 名 弁理士 (8085) 中 村 静 男

5. 補正の対象

図 面

6. 補正の内容

第1図を別紙の添付図面に差替える。



第 1 図

